

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-164413

(43)Date of publication of application : 16.07.1991

(51)Int.CL

C01B 31/02

H01M 8/02

// C08G 73/10

(21)Application number : 01-303542

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.1989

(72)Inventor : UEI TOSHIHARU

## (54) PRODUCTION OF HIGH-DENSITY VITREOUS CARBON FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce the homogeneous high-density vitreous carbon film having a smooth surface by clamping an aromatic polyimide resin film having a specific glass transition temp. with a carbonaceous press plate and roasting the film at a specified temp. in a nonoxidizing atmosphere.

**CONSTITUTION:** The aromatic polyimide resin having a glass transition temp. (Tg) of 300° C and preferably having a thermal decomposition initiating temp. (Ttd) below the m.p. (Tm) is formed into a film having about 25  $\mu$ m to 2.5mm thickness. The film is clamped by the carbonaceous press plate. A graphite material having a homogeneous dense structure of about 1.75g/cm<sup>3</sup> bulk density and high surface smoothness of 65  $\mu$ m surface roughness Rmax is preferably used for the press plate. A pressure of at least about 20gf/cm<sup>2</sup> is exerted on the film, and the film is roasted at 800-2100° C in a nonoxidizing atmosphere. Consequently, the resin is not fused to the plate, the structure is not broken, and a vitreous carbon thin film having high-precision surface smoothness and a homogeneous high-density structure is obtained.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑯ 公開特許公報 (A) 平3-164413

⑯ Int. Cl. 5  
 C 01 B 31/02 識別記号 行内整理番号 ⑯ 公開 平成3年(1991)7月16日  
 H 01 M 8/02 Z 6345-4C  
 // C 08 G 73/10 B 9062-5H  
 NTE 8830-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑯ 発明の名称 高密度ガラス状カーボンフィルムの製造方法

⑯ 特 願 平1-303542  
 ⑯ 出 願 平1(1989)11月21日

⑯ 発明者 上井 敏治 静岡県御殿場市川島田940-5  
 ⑯ 出願人 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号  
 ⑯ 代理人 弁理士 高畠 正也

## 明細書

## 1. 発明の名称

高密度ガラス状カーボンフィルムの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. ガラス転移温度( $T_g$ )が300℃以上の芳香族ポリイミド樹脂のフィルムを炭素質押え板で挟み付け、押え圧力を掛けた状態で非酸化性雰囲気中800~2100℃の温度で焼成することを特徴とする高密度ガラス状カーボンフィルムの製造方法。

2. 热分解開始温度( $T_{dd}$ )が融点( $T_m$ )以下の芳香族ポリイミド樹脂を用いる請求項1記載の高密度ガラス状カーボンフィルムの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、電気二重層キャパシタ、燃料電池用セパレーター等の部材に供して有用な高密度で薄

層状のガラス状カーボンフィルムの製造方法に関する。

## (従来の技術)

ガラス状カーボン材は、ガラス状の外観および破断面を呈し通常のカーボン材料と比べて高度の気体不透過性、化学的安定性などの特性を有するため、特異なカーボン製品として電子、化学をはじめ多様の分野で汎用されている。

従来、ガラス状カーボン材はフラン系樹脂またはフェノール系樹脂のような炭化残率の高い熱硬化性樹脂を原料とし、これを所望の形状に成形したのち非酸化性雰囲気下で焼成炭化する方法によって製造されている。しかし、この種の樹脂原料系を用いて薄膜フィルム状に成形することは能率的、収率的および品質的に極めて困難である。

また、フィルム状のカーボン材を製造するための手段としては、各種の有機質フィルムを炭化してシート状カーボンを得る方法(特開昭54-26292号公報)、あるいは上記した樹脂類をセルロース樹脂に含浸してからシートに成形し、これを炭

素化する方法(特開昭60-42213号公報)などが知られている。ところが、これら方法による場合には、フィルムあるいはシートを焼成炭化する過程で起生する材料の収縮現象によって得られるカーボン薄膜に皺、うねり、反り等が発生し、特に面積の大きなものについて高精度の平滑面を形成することが難しい問題点がある。一般に硬質のカーボン材は極めて脆弱であるため、このような形状不良があると使用時に材料破損を多発する結果を招く。

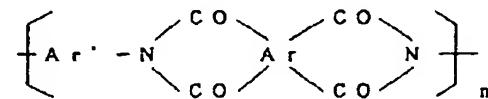
本発明者は上記の問題点を解消したガラス状カーボンシートの製造方法として、芳香族ポリイミドのフィルムを表面粗さ  $6.5 \mu \text{m R}_{\text{MAX}}$  以下の炭素質押え板で挟み付け、押え圧力を掛けた状態で非酸化性雰囲気中  $800 \sim 2100$  °C の温度で焼成する方法を提案した(特願平1-149984号)。

(発明が解決しようとする課題)

前記した方法によれば、良精度の表面平滑性と均質緻密組織を備える厚さ  $0.02 \sim 2 \text{ mm}$  の薄膜ガラス状カーボンシートを工業的に製造すること

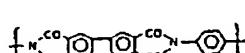
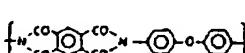
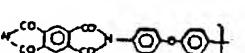
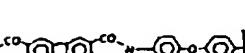
が可能となるが、引続く発明者の研究過程で原料となるポリイミド樹脂の性状相違によって得られるガラス状カーボン材の品質に良否が生じることが認められた。

一般に、ポリイミドは基本的に下記の分子構造式を有しているが、Ar' (ジアミン成分) とAr (酸成分) を組み合わせることにより構造が多様に変化し、耐熱性にも差が生じる。



例えば、代表的な芳香族ポリイミドの分子構造とガラス転移温度( $T_g$ )を示すと表1のようになる。

表 1

No.	分子構造	ガラス転移温度 $T_g$ (°C)
(1)		500
(2)		410
(3)		350
(4)		288
(5)		285

通常、ガラス転移温度( $T_g$ )は剛直な分子構造のものほど高くなり、また融点( $T_d$ )はガラス転移温度( $T_g$ )に対して概ね下式の関係にあることが経験的に知られている。

$$T_d \text{ (°K)} = 1.33 T_g \text{ (°K)}$$

特願平1-149984号公報記載の方法において、ある種のポリイミド樹脂フィルムを原料にすると焼成過程で樹脂フィルムと押え板が融着して良好なガラス状カーボンフィルムに転化しないことがある。特に焼成後の厚さが  $0.2 \text{ mm}$  以下の薄膜ガラス状カーボンを形成しようとする場合にこのような融着現象が生じると、フィルムの円滑な炭化収縮が妨げられて組織が破損する事態を招き、炭化率は著しく低下する。

発明者は上記の現象と原料となる芳香族ポリイミド樹脂の性状との関係を多数の実験を介して詳細に検討した結果、用いる芳香族ポリイミド樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )が  $300$  °C 未満の場合に融着現象が発生する事実を解明した。

また、この融着現象はポリイミド樹脂の熱分解

温度( $T_{td}$ )と融点( $T_e$ )にも関係することが見出された。すなわち、ポリイミド樹脂フィルムを非酸化性雰囲気下で加热していくと、500℃付近から熱分解が始まり徐々に炭化が進行する。この際の熱分解開始温度( $T_{td}$ )はポリイミドの性状によって若干相違するものの、その変化の度合は僅してガラス転移温度( $T_g$ )や融点( $T_e$ )よりも小さく、下式(a)および(b)のように分解する以前に軟化するものとしないものに分類することができる。

$$(a) T_{td} \leq T_e$$

$$(b) T_{td} > T_e$$

発明者の研究によると、このうち(a)の条件を満たすポリイミド樹脂はガラス転移温度300℃以上の性状に合致し、上記した融着現象を有效地に防止することを確認した。

本発明は、このような知見に基づいてなされたもので、焼成段階においてポリイミド樹脂フィルムと押え板との融着現象がなく、組織破壊を起さずに薄膜の高密度ガラス状カーボンを得る方法の提供を目的としている。

分子構造式のものを挙げることができる。

本発明の目的には、上記の性状要件の満たす芳香族ポリイミド樹脂により構成された厚さ2.5mmから2.5mmのフィルムが好適に用いられる。

芳香族ポリイミド樹脂フィルムを挟み付けるための炭素質押え板は可及的に表面平滑度の高い材料を選定することが好ましく、例えば最大粒子径が100μm以下の原料フィラーを用いて製造した高密度1.75g/cm<sup>3</sup>以上の均質緻密組織をもつ黒鉛材の使用が最適である。使用にあたっては、樹脂フィルムとの間に良好な滑りをもたらせるために予めその表面を表面粗さ6.5μm RMAX以下の平滑度に研磨処理することが望ましい。

芳香族ポリイミド樹脂のフィルムは炭素質押え板を介し押え圧力を掛けた状態で焼成されるが、付加される押え圧力は少なくとも20gf/cm<sup>2</sup>に設定することが望ましく、これを下回る圧力では得られるガラス状カーボンフィルムの表面に凹凸を生じる場合がある。

焼成処理は、窒素、アルゴンなどの非酸化性雰

#### (課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するための本発明による高密度ガラス状カーボンフィルムの製造方法は、ガラス転移温度( $T_g$ )が300℃以上の芳香族ポリイミド樹脂のフィルムを炭素質押え板で挟み付け、押え圧力を掛けた状態で非酸化雰囲気中800～2100℃の温度で焼成することを構成上の特徴とするものである。

原料として使用される芳香族ポリイミド樹脂は従来から原料とされてきたフラン系もしくはフェノール系の熱硬化性樹脂に比べてシート成形性に優れており、均質な薄膜フィルムとして容易に成形することができる有利性がある。

本発明では各種の芳香族ポリイミド樹脂のうち、ガラス転移温度( $T_g$ )が300℃以上の性状を有するものが選択使用される。また、別の性状として熱分解開始温度( $T_{td}$ )が融点( $T_e$ )以下である要件を併せもつものが効果的に適用される。

これらの性状を備える芳香族ポリイミド樹脂の例としては、表1の(1)、(2)および(3)に示した

雰囲気に保持された炉を用い、800～2100℃の温度域で加熱することによっておこなわれる。

上記の工程で製造されるガラス状カーボンフィルムは、厚さ0.02～0.2mmの極めて高密度組織を有する無定形結晶構造を呈している。

#### (作用)

本発明で原料として選択使用されるガラス転移温度( $T_g$ )が300℃以上、またはこれと併せて熱分解開始温度( $T_{td}$ )が融点( $T_e$ )以下の性状を有する芳香族ポリイミド樹脂のフィルムは、焼成段階において押え板に融着する現象を生じることがなく、軟化も起こさない。

このような作用により、常に焼成前の形状を保った状態で炭化されるから、組織損傷のない良精度の表面平滑性を備える薄膜のガラス状カーボンフィルムの製造が可能となる。

また、焼成時に発生する樹脂原料からの分解ガスは、炭素質押え板の有する微小な気孔を介して巧みに排出もしくは吸収される。このため、得られるガラス状カーボン組織には気泡の存在は認め

られず、完全なガス不透過性の均質かつ高密度組織が付与される。

(実施例)

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

実施例1～3、比較例1～2

表1に示した分子構造式(1)～(5)の芳香族ポリイミド樹脂フィルムを原料とし、各フィルムを表面粗さ20μm RMAXに研磨処理した最大粒子径100μm、嵩密度1.83g/cm<sup>3</sup>の黒鉛板(東海カーボン㈱製“G347”、厚さ10mm)からなる押え板に挟み付けた。これを60gf/cm<sup>2</sup>の押え圧力を掛けた状態で窒素ガス雰囲気炉に入れ、1500℃の温度で焼成してガラス状カーボンフィルムを製造した。

得られた各ガラス状カーボンフィルムの各種特性、性状等を測定し、その結果を用いた芳香族ポリイミド樹脂フィルムの性状と対比させて表2に示した。

表2の結果から、本発明の原料性状要件を満たす実施例1～3のガラス状カーボンフィルムは前記要件を外れる比較例1～2によるものに比べて収率、特性、性状ともに優れていることが認められた。

(発明の効果)

本発明によれば、特定された芳香族ポリイミド樹脂フィルムを原料とすることにより良精度の表面平滑性と均質高密度組織を具備する厚さ0.02～0.2mmの薄膜ガラス状カーボンフィルムを収率よく製造することができる。

本発明で製造されたガラス状カーボンフィルムは、例えば電気二重層キャパシタ、燃料電池用セパレーターなどの部材をはじめ薄くて大面積の高密度炭素材が要求される用途分野に有用性が期待される。

表2

項目	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
《原料樹脂性状》					
分子構造(表1のNo.)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
ガラス転移温度(℃)	500	410	350	288	285
熱分解開始温度(℃)	560	540	520	530	550
融点(℃)	—	—	—	470	410
《製品特性等》					
嵩密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.56	1.55	1.64	1.55	1.56
気体透過度(cm <sup>3</sup> /sec)	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-12</sup>
結晶形	無定	無定	無定	無定	無定
形成時破損	0/10	0/10	0/10	8/10	9/10
焼成重量減少率(%)	40.2	46.8	42.3	44.8	36.5
表面外観	良好	良好	良好	不良	不良

《表注》結晶形の「無定」は「無定形」を、表面外観の「不良」は無光沢部分がある状態を示す。